

Vol.1 2005

ANNUAL REPORT

Department of Material Science
Graduate School of Science
Josai University

城西大学大学院理学研究科
物質科学専攻

Annual Report

Department of Material Science
Graduate School of Science
Josai University

Vol. 1

March 2005

城西大学大学院理学研究科
物質科学専攻

**Copyrighted materials in this publication were reproduced
with permission from the copyright owners.**

目次

物質科学専攻 Annual Report の発刊にあたって	1
研究室紹介	
情報科学部門	
情報科学研究室	3
分子物性光学部門	
分子分光学研究室	4
反応動力学研究室	5
物質機能部門	
物質機能科学研究室	6
分子集合体科学研究室	7
分子設計部門	
物理有機化学研究室	8
合成有機化学研究室	9
天然物有機化学研究室	10
2004 年度 専攻主催講演会	11
修士課程中間報告会	12
2004 年度 業績リスト	
研究論文	13
総説・著書	15
学会発表	15
論文別刷	18

物質科学専攻 Annual Report の発刊にあたって

理学研究科長 上原博通

これまで大学院理学研究科には数学専攻しかなかったが、物質科学専攻が平成16年4月、新たに理学部化学科の上に設置された。この時期に創る大学院であるから従来の残滓を引きずることなく21世紀に即した新たな構想で立ち上げたところである。主たる特徴の一つは院生を製造業技術系で求められる有用な人材として養成するためのカリキュラム体系であるが、一方において優れた研究の振興は理学研究科のみならず多数の学生が所属する理学部にとっても死活的に重要であると考えてその位置付けを行なっている。

物質科学専攻の研究体系はこれからの進展が期待できる3分野、(1) ナノサイエンス、(2) 情報科学、(3) 分子設計、を柱とし、分光学はそれらの基礎である。発足時のスタッフ（教授・助教授）は物質機能部門（ナノサイエンス）2名、情報科学部門1名、分子設計部門3名、分子物性光学部門2名であるが、優れた研究者が4～5名も居れば非常に大きな力であり、本専攻はその要件を備えていると考える。

研究所とも国立大学とも異なる土壌であり、その相違については真摯に対応する必要があるが、本学には積極的に研究を promote する気風がある。その点を良く認識していただいた上で、研究計画を策定する時にスタッフメンバーのベクトル和をできるだけ大きくする方向、ということを経験要件の一つとしていただくと、専攻全体の成果にもつながってくる。

本 Annual Report の目的は一義的には物質科学専攻の研究活動の公開である。しかしながら内部的には、メンバー相互が研究内容を良く知って協力できるところは協力する等々、本専攻の研究活動を promote する方策の一つであり、その方向で今後本 Annual Report を活用していただくことを期待している。

量子化学に基づく非経験的分子軌道法や分子動力学法といった手法を用いた分子の機能や物性の解析が中心的研究テーマである。特に分子構造の変化や化学反応に関する様々な問題についてアプローチを行っている。

複雑な分子系に対する構造最適化手法として非経験的分子軌道法と高次元アルゴリズムを用いる手法の提唱を行った。高次元アルゴリズムは古典力学によるハミルトニアンを利用した一般的な最適化問題の解法であり、多くの変数を持つ最適化すべき関数（評価関数）の大局的最小値やそれに近い値を持つ局所的な極小値を効率良く求める事を目的として開発された。最適化されるべき変数に対してそれらに共役な運動量を変数として加えることにより、最適化空間の次元数を拡大してより高次元な空間から最適化空間を見ることで最適化を効率化する手法である。そのような意味で高次元アルゴリズムと呼ばれている。加えた運動量変数は最適化する必要がないので、最適化に都合が良いように任意に選びさらに変形する事が可能となる。

最近の研究例を以下に紹介する。

理論の定式化と適用例として HCN 分子の最適化問題が取り扱われた。最安定構造ではない局所安定構造である HNC から構造最適化を開始しても比較的短時間のうちに水素原子の転移が起こり、最安定構造である HCN 構造が得られることを示した。従来型の準ニュートン法などの最適化手法ではこれは不可能である。また構造最適化を加速する方法としての混合性(mixing)の概念が導入され、混合性のパラメータと最適化の収束性の関連について調べられた。運動量が大きく混合性も大きく与えた方が収束は早い、化学結合の切断などの不都合も起こり最適化の失敗につながることも示された。

高次元アルゴリズムを用いてグリシン・アラニンの 5 量体およびそれらのカチオン・アニオンなど、比較的小規模なアミノ酸多量体の立体構造解析の可能性を検討している。高次元アルゴリズムをフラグメント分子軌道 (FMO) 法と組み合わせることで、大規模分子の立体構造解析の可能性を検討した。具体的にはグリシンの多量体をモデルアミノ酸として非常に短時間の高次元アルゴリズム計算を行い、構造変化の初期段階が観察された。また FMO 法の特徴である、フラグメント間の相互作用のエネルギー分割を行うことで、アミノ酸残基間の相互作用エネルギーの見積もりを行うことを可能にした。

- 1) K. Ohtawara, H. Teramae, *Chem. Phys. Lett.*, **390**, 84-88 (2004).
- 2) T. Ishimoto, H. Tokiwa, H. Teramae, U. Nagashima, *Chem. Phys. Lett.*, **387**, 460-465 (2004).

研究テーマ

- (1) 二原子分子の精密構造解析の研究
- (2) 不安定分子の高分解能分光

多原子分子は、3原子分子であっても分子構造を精密に決定することが事実上不可能であるが、2原子分子は振動モードが1ケしか存在しないから、究極に向かって実験から精密に分子構造を決定してゆくことができる。当研究室の主テーマは究極に向かってどのようにして分子構造を精密に決定してゆくかということにある。

分子構造を実験から決定する理論は Born-Oppenheimer 近似を基にしているから、遷移振動数を8桁近い精度で決定できる高分解能分光ではスペクトルの解析にあたって B-O 近似の破れをどう取り扱うかが問題になる。二原子分子の解析ではこの破れはいわゆる Watson Δ と呼ばれている経験パラメーターを導入することによって処理されてきた。Watson¹⁾は Δ から物理的に意味のある量を求め得ないと主張したので、スペクトル解析において B-O 近似の破れを克服し、究極に向かって精密な分子構造を決定しようとする試みは二原子分子でもなされてこなかった。Watson¹⁾は近年の高分解能分光において最も影響力のある paper である。しかしながら、根本的なところで問題が存在する。

Uehara, Ogilvie²⁾は B-O 近似の破れから、物理的意味を持つ parameter を実験的に決定できることを解析的に示した。これを契機として、B-O 近似の破れを経験パラメーター Δ ではなく物理的に意味のある量で表そうという流れになった。高分解能分光では B-O 近似の破れの取り扱いはスペクトル解析そのものである。しかしながら 2004 年になって *J. Mol. Spectrosc.* 誌は、Uehara, Ogilvie²⁾を理解し得ぬまま B-O 近似の破れの取り扱いとして誤りである Coxon, Molski³⁾を推奨するに至った。Coxon, Molski³⁾がスペクトル fit に選択した parameter は実験から決定し得ない量であることが、すでに Uehara, Ogilvie²⁾に記載されている。

B-O 近似の破れの解析は Uehara⁴⁾の effective Hamiltonian に基いて、Uehara, Ogilvie²⁾の方法を用いることによってのみ一般的かつ正しくなされる。以上の事情は Uehara, Horiai, Umeda によって *Chem. Phys. Lett.* 誌 **404**, 116 (2005)に記載されている。

分子分光学研究室では、高温分子のスペクトルを Bruker IFS-125HR 超高分解能フーリエ変換分光器を用いて観測、上に述べた方法でスペクトルを解析し、B-O 近似の破れがどのような物理量で理解できるかを示して精密な分子構造を究極に向かって明らかにして行く。

1) J.K.G. Watson, *J. Mol. Spectrosc.* **80**, 411 (1980).

2) H. Uehara, J.F. Ogilvie, *J. Mol. Spectrosc.* **207**, 143 (2001).

3) J.A. Coxon, M. Molski, *J. Mol. Spectrosc.* **223**, 21 (2004).

4) H. Uehara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **77**, 2189 (2004).

化学反応を分子のレベルで究明しようとするのが反応動力学（反応ダイナミックス）である。化学反応は、反応分子が衝突や光励起などを通して活性化され、遷移状態を経て生成物に至る。研究室の目標は、活性化状態・遷移状態にある反応分子をとらえ、化学反応を制御している因子を把握することにある。そのために、時間分解高分解能フーリエ変換赤外分光システムを開発し、これを用いて、短寿命の活性化分子の構造や反応生成分子の量子準位分布を測定することを目標として、準備を進めている。

フーリエ変換赤外分光器の原理は、光を2光束に分割し、それをいろいろな光路差で重ね合わせた干渉パターンを求めて、そのフーリエ変換でスペクトルを得ることにある。時間分解のためには、各光路差ごとに時間の関数で干渉パターンを測定するシステムを構築する必要がある。図1が、研究室で製作中の光反応ーフーリエ変換赤外分光システムである。光パルス励起を一定光路差ごとに同期させ、 1×10^{-6} 秒程度の時間分解能を達成することを目指している。

研究計画としては、励起水銀原子との衝突による分子の励起反応や電子励起3重項状態の高分解能赤外分光をねらいとしている。

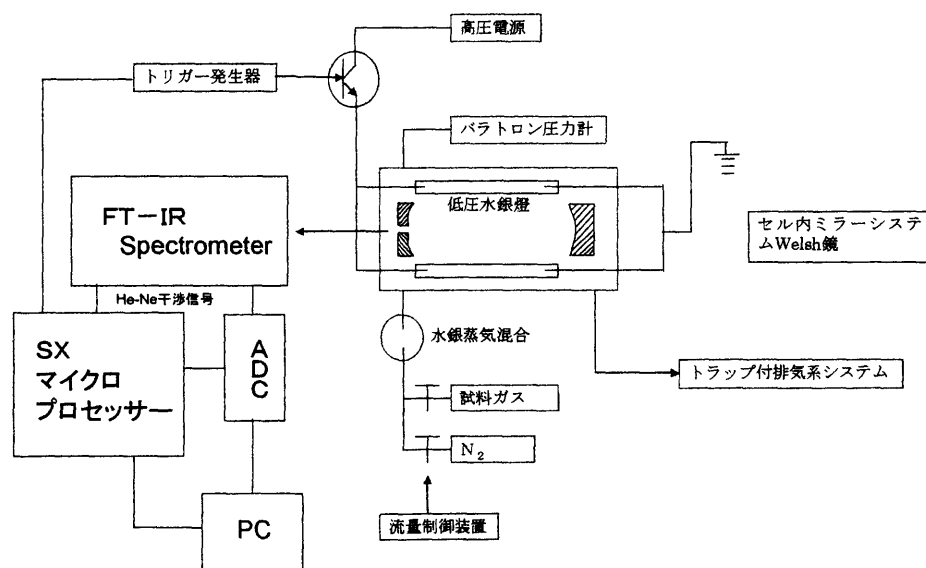


図1 製作中の時間分解FT赤外分光ー光反応システムの概略図

金属原子を内包する金属内包フラーレンは、炭素ケージ内部の空孔に金属原子をトラップした特徴ある構造をしている。その美しい分子構造と共に特色ある化学反応性や分子磁性を示す。それ自身の分子磁性に関する研究と他の分子との錯合体が示す不思議な電子スピンに関する研究を紹介する。また、最近始めた生体関連分子に埋め込んだ電子スピンの研究についても紹介する。

(1) ランタノイド金属を内包する炭素籠分子フラーレン (C_n) のスピン状態を ESR 観測により決定してきた。Gd 金属を内包した C_{82} ¹⁾ や Eu 金属を内包した C_{82} と C_{74} ²⁾ は中性で安定な高スピンラジカルである。内包される金属イオンは Gd^{3+} と Eu^{2+} であり、ラジカル電子が 7 つの 4f 軌道を半占有して特徴的な分子磁性を示す。これらは新奇な磁性体超分子のビルディングブロックとして期待される。

(2) 二つのヘキサメチレン鎖でつないだ銅ポルフィリンダイマー (PD) はフラーレンと異常に大きな会合平衡定数を示す。一方金属を内包するフラーレン $La@C_{82}$ は分子内電荷移動でラジカルスピンの C_{82} フラーレンケージ上に存在する安定な二重項ラジカル分子であり、銅ポルフィリンは銅イオン上に二重項ラジカルスピンの存在する。Cu-PD の強い包摂能力のため、包摂錯体 ($La@C_{82} \subset Cu-PD$) では Cu-PD 上の 2 つのラジカルスピンと包摂される $La@C_{82}$ 上のラジカルスピン計 3 個のスピンの結合して基底四重項状態を生成することが実験的に証明された。³⁾

(3) 人工 DNA の中に銅イオンを 1 個から 5 個まで並べることに成功した。^{4), 5)} 銅イオンは磁石になるから、細くて長い磁石の列 (アレイ) ができたわけです。人工 DNA の中に並んだ 1 個から 5 個の銅イオン (スピン) の間に強磁性的磁気相互作用があることを実験的に確かめた。

- 1) K. Furukawa, S. Okubo, H. Kato, H. Shinohara, T. Kato, *J. Phys. Chem. A*, **107**, 10933-10937(2003).
- 2) H. Matsuoka, N. Ozawa, T. Kodama, H. Nishikawa, I. Ikemoto, K. Kikuchi, K. Furukawa, K. Sato, D. Shiomi, T. Takui, T. Kato, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 13972-13976(2004).
- 3) T. Kato, T. Akasaka, K. Tashiro, and T. Aida, *Proceedings of the International Symposium on Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanoclusters*, Eds., P. V. Kamat, D. M. Guldi, and K. M. Kadish, **11**, 354-357(2001).
- 4) K. Tanaka, A. Tengeiji, T. Kato, N. Toyama, M. Shiro, and M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 12494-12498(2002).
- 5) K. Tanaka, A. Tengeiji, T. Kato, N. Toyama, and M. Shionoya, *Science*, **299**, 1212-1213(2003).

弱い van der Waals 力により分子が結合した集合体、分子クラスター、は気体や液体・固体とは異なった状態であり、クラスター特有の物性の研究は機能性材料開発の基礎となるものである。本研究室では、数個の分子が集合した van der Waals 錯体の高分解能赤外分光を行うことにより、その構造や分子間ポテンシャルを決定している。さらに、van der Waals 錯体の構造などの量子化学計算を行い、実験結果と比較して van der Waals 錯体特有の性質について研究している。研究テーマは

- (1) 同位体種を用いた van der Waals 錯体の赤外分光。van der Waals 錯体の構造の同位体効果を理論計算から求められた分子間振動波動関数を用いて解析し、弱い van der Waals 結合に特徴的な大振幅振動や分子内回転について研究している。
- (2) 二量体と三量体の van der Waals 錯体の赤外分光。錯体形成によって錯体を構成する分子内の振動の振動数が変化する。二量体と三量体の振動数変化を比べることによって三体力の効果を求め、溶媒効果などを理解するための基礎データとする。

を中心に行っている。最近の具体的な研究例を以下にまとめた。

- ① $(^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2)_2$ の赤外ダイオードレーザー分光。ずれた平行構造をもつ $(\text{CO}_2)_2$ の分子間結合距離や結合角に対する同位体効果を求め、量子化学計算の結果と比較した。その結果、同位体効果に最も大きな寄与をするのは $(\text{CO}_2)_2$ 中の CO_2 の tilting 振動の零点振動波動関数の広がりであることがわかった。
- ② $\text{Kr}-^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ 、 $\text{Xe}-^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ の赤外ダイオードレーザー分光。以前の測定した $\text{Ar}-^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ の結果と併せて、同位体効果の希ガスの種類による変化を量子化学計算の結果と比較しながら検討している。
- ③ $\text{Kr}_2-^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ 、 $\text{Xe}_2-^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ の赤外ダイオードレーザー分光。二量体、 $\text{Kr}-^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ 、 $\text{Xe}-^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ の結果と比べ、三体力の効果を研究している。特に、Xe では $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ の反対称伸縮振動の振動数変化から、Ar の場合とほとんど同じ三体力の効果があることがわかった。

計算化学と称される分子力学法・分子動力学法および分子軌道法を駆使して、有機化合物の電子状態とそれらの物理化学的諸量を研究している。

以下のような幾つかのテーマに大別することができる。

- (1) 有機化合物の電子状態と薬理作用。具体的にはフェノチアジン類、アゼピン類、トロポロン類、アズレン類及びピラジン類の構造活性相関を検討し、薬理作用の発現機構に迫ることを目的としている。
- (2) 有機化合物の電子状態と反応性、反応機構の検討。具体的にはトロポロン類及びアズレン類の反応性とそれらの物性、NMR ケミカルシフトの理論計算。
これら化合物の NMR スペクトルは溶媒効果を敏感に受け、スペクトルの解釈を難しくしている。それらを明らかにしたい。
- (3) 酸化チタンによるアミノ化合物及び界面活性剤の分解機構の検討
- (4) 萌芽的研究として、数式処理ソフトを用いた分子構造式の可視化及び自動制御理論の化学への応用の可能性

最近の研究例を (1) のテーマから以下に紹介する。¹⁾

Dopamine および 3-Benzazepine 誘導体 2 3 種の細胞毒性活性(CC50)と電子状態との構造活性相関を研究し、CC50 と水溶液中と気相中の全エネルギーとの差、これら化合物の双極子モーメントの計算値および構造的特徴を示す指数との間に良い相関があることを報告した。

- 1) T. Kurihara, T. Yamada, A. Yamamoto, M. Kawase, N. Motohashi, H. Sakagami, and J. Molnar, *in vivo* **18**, 443-448 (2004)

機能性有機化合物の合成とそれらの機能や物性の解析が中心的な研究テーマである。有機固体物性への関心から、固体を反応の場とする物質変換についても研究をしている。結晶状態での反応や気体-固体接触反応などがその例である。

以下のような研究テーマに大別することができる。

- (1) 新しい電子受容体、電子供与体の分子設計と合成：これらを組み合わせた電荷移動錯体の結晶を作成し、新規な有機電導体を開発する。
- (2) 結晶中のラジカル種の磁氣的相互作用の研究：安定ラジカル種を設計・合成し、それら結晶の磁氣的性質を研究する。高反応性化合物の結晶中に、光照射あるいは加熱により開殻分子種を発生させるという手法も用いる。
- (3) クロモトロピズム化合物の開発：光、圧力、熱など外的要因により可逆的に変色する化合物を開発する。
- (4) 有機固相反応の解析：水素結合や分子包接現象に基づく二成分結晶を作成し、固体中の2分子反応の特異性を解明する。

最近の研究例を(3)のテーマから以下に紹介する。¹⁾

化合物1は融点 370 °Cの赤色結晶である。この固体試料をメノウ乳鉢の中で擦ると黒色に変化する。すなわちpiezochromの現象を示す。黒色の固体は、280 °C以上に加熱するか、溶媒の蒸気に湿潤後、乾燥させると赤色に戻る。赤色固体の吸収バンドは1の溶液のスペクトルと一致し、擦ることにより750 nm に新たな吸収が現れる(図1)。X線結晶解析と粉末X線回折より、黒色体では分子積層面が3.35 Åに縮むことが分かった。DSCの吸熱および発熱ピークの比較から、黒色体は準安定な相であること、さらに、偏光反射スペクトルの解析、MOによる遷移モーメントの方向の計算などから、piezochromismの原因は、分子構造の変化ではなく、積層軸に沿った分子の再配置により励起子相互作用が強まるためと結論された。黒色体から赤色体への戻りは、加熱あるいは溶媒の湿潤により準安定分子配列が緩和されたためと解釈される。

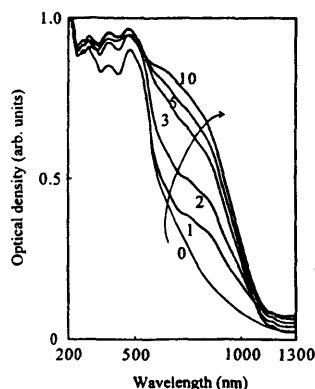
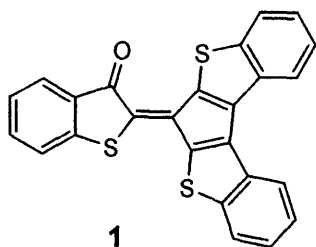
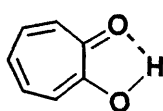


図1 摩砕による反射スペクトルの時間変化

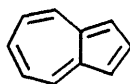
1) J. Mizuguchi, N. Tanifuji and K. Kobayashi, *J. P. Chem. B* **107**, 12635-12638 (2003)

非ベンゼン系芳香族化合物に属するトロポノイド及びアズレノイドの化学に関する研究を行なっている。

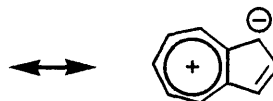
これら七員環骨格を有するトロポノイド及び七員環と五員環が縮環したアズレノイドの化学は70数年前、野副鉄男先生により台湾ヒノキの精油中から見出されたヒノキチオールに始まった。ベンゼン骨格を持たないこのトロポノイド及びアズレノイドは芳香族性を示し、また大きな双極子モーメントを示すことから、これらの研究はその構造決定や合成にとどまらず、新規な π 共役系への興味を深めると共に分子軌道法の改良をもうながした。しかし、その特異的な構造のためにベンゼノイドとは反応性が異なり、系統的な研究が行われていない分野が多い。そこで当研究室では、これらの化合物に興味を持ち、基礎研究の一端として下記のテーマで研究を行っている。



Tropolone



Azulene



- (1) アズレン類の合成と反応： 新規なアズレン類の合成とその反応性の検討。

現在、グアイアズレンのハロゲン化反応を検討している。その結果、ハロゲンがアズレン環からアルキル基に移動するなどの興味ある事実を見だし、不安定な多数の新規物質の構造、並びに反応経路を検討している。

- (2) トロポコロナンド及びその関連化合物の合成： トロポノイド及びアズレノイドを含むクラウンエーテル等の大環状化合物の合成とその金属錯体を合成し、その性状を検討している。

- (3) アズレンキノン誘導体の合成 及びその性状： 生理活性を有するナフトキノン誘導体との比較の意味も含めてアズレンキノン類は、その構造、物性、生理活性等に大きな興味を持たれている。しかし、その合成法はステップが長く低収率であるため、その性状等は殆ど明かにされていない。最近、我々はアズレンの過ブロム化反応を検討中に一挙に 1,5- 及び 1,7-アズレンキノン誘導体が得られることを見出した。また得られたキノン類はアミン類、アルコキシド類、およびチオール類等の求核試薬と容易に反応して、種々のアズレンキノン誘導体を与えた。現在、他のアズレンキノン誘導体の合成を検討している。

- (4) トロポロン及びアズレン類の薬理活性の研究： 天然に存在するトロポノイド及びアズレン類には薬理活性を示すものが多く知られている。そこで、比較のために当研究室で合成したトロポノイド及びアズレン類の薬理活性の研究を検討している。

2004 年度 専攻主催 講演会

バイオ分野の発展と DNA 解析技術—ナノテクノロジーへの期待

神原秀記 日立製作所フェロー

宇宙空間からナノテクノロジーへ

篠原久典 名古屋大学教授

物質科学専攻開設記念講演会 6 月 19 日

フラーレン科学の最前線：金属内包フラーレンの化学

赤阪 健 筑波大学教授

7 月 17 日

生物と重金属イオン

北川禎三 大阪大学教授

10 月 1 日

新規な分子キャビティの開発と応用

後藤 敬 東京大学助教授

11 月 26 日

修士課程中間報告会 2005 年 2 月 21 日

1. 高次元アルゴリズムと非経験的分子軌道法による分子構造最適化
[情報科学研究室] 石井圭一
2. 高次元アルゴリズムによるアミノ酸多量体の構造解析
[情報科学研究室] 斉藤 豊
3. 高次元アルゴリズムにおける時間パラメータの検討
[情報科学研究室] 八幡大輔
4. Non-Born-Oppenheimer Hamiltonian による二原子分子スペクトルの研究 : HCl, HBr
[分子分光学研究室] 梅田 秀
5. 時間分解フーリエ変換分光法の開発および赤外化学発光の測定
[反応動力学研究室] 竹中 優
6. 複数の電子スピンの結合したスピン状態のシミュレーション
[物質機能科学研究室] 福島 誠
7. 単結晶 (Ad-La@C82) ESR スペクトルの角度依存性解析による g-tensor の決定
[物質機能科学研究室] 奈良隆平
8. Sc₃@C₈₂ の化学修飾によるスカンジウム三量体の対称性低下
[物質機能科学研究室] 竹内一宏
9. 同位体種を用いた赤外分光による van der Waals 錯体の研究
[分子集合体科学研究室] 福田真一
10. Pyrazine 類の血小板凝集阻害作用と電子状態との関係
[物理有機化学研究室] 椎名 勉
11. ヘミチオインジゴイド化合物の合成と機能開発
[合成有機化学研究室] 遠藤浩之
12. グアイアズレンハロゲン誘導体の合成とその性状
[天然物有機化学研究室] 佐藤 剛

2004 年度業績リスト

研究論文

Study on Optimization of Molecular Structure using Hamiltonian Algorithm.

K. Ohtawara, H. Teramae, *Chem. Phys. Lett.*, **390**, 84-88 (2004).

Development of an Ab Initio MO-MD Program Based on Fragment MO Method - An Attempt to Analyze the Fluctuation of Protein.

T. Ishimoto, H. Tokiwa, H. Teramae, U. Nagashima, *Chem. Phys. Lett.*, **387**, 460-465 (2004).

Analysis of Vibrational-Rotational Spectra with Optimal Fitting Parameters for Born-Oppenheimer Corrections to Dunham's Y_{ij} : An Application to Spectral Data of HCl.

H. Uehara, K. Horiai, K. Akiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 1821-1827 (2004).

A Non-Born-Oppenheimer Effective Hamiltonian for the Analysis of Vibrational-Rotational and Rotational Spectra of Diatomic Molecules.

H. Uehara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 2189-2191 (2004).

Hyperfine Interactions in $\text{La}@\text{C}_{82}$ Studied by W-Band Electron Paramagnetic Resonance and Electron Nuclear Double Resonance.

N. Weiden, T. Kato, K.-P. Dinse, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 9469-9474 (2004).

Chemical reactivity and redox property of $\text{Sc}_3@\text{C}_{82}$.

T. Wakahara, A. Sakuraba, Y. Iiduka, M. Okamura, T. Tsuchiya, Y. Maeda, T. Akasaka, S. Okubo, T. Kato, K. Kobayashi, S. Nagase, K.M. Kadish, *Chem. Phys. Lett.*, **398**, 553-556 (2004).

Lanthanum Endohedral Metallofulleropyrrolidines: Synthesis, Isolation, and EPR Characterization.

B. Cao, T. Wakahara, Y. Maeda, A. Han, T. Akasaka, T. Kato, K. Kobayashi, S. Nagase, *Chem. Eur. J.*, **10**, 716-720 (2004).

Characterization of Ce@C₈₂ and Its Anion.

T. Wakahara, J. Kobayashi, M. Yamada, Y. Maeda, T. Tsuchiya, M. Okamura, T. Akasaka, M. Waelchli, K. Kobayashi, S. Nagase, T. Kato, M. Kako, K. Yamamoto, M.K. Karl, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 4883-4887 (2004).

Biscopper Complexes of meso-Aryl Substituted Hexaphyrin. Gable Structures and Varying Antiferromagnetic Coupling.

S. Shimizu, V.R.G. Anand, R. Taniguchi, K. Furukawa, T. Kato, T. Yokoyama, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 12280-12281 (2004).

A Multi-Frequency EPR Study of Metallofullerenes: Eu@C₈₂ and Eu@C₇₄.

H. Matsuoka, N. Ozawa, T. Kodama, H. Nishikawa, I. Ikemoto, K. Kikuchi, K. Furukawa, K. Sato, D. Shiomi, T. Takui, T. Kato, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 13972-13976 (2004).

Isolation and Characterization of a Carbene Derivative of La@C₈₂.

Y. Maeda, Y. Matsunaga, T. Wakahara, S. Takahashi, T. Tsuchiya, M.O. Ishitsuka, T. Hasegawa, T. Akasaka, M.T.H. Liu, K. Kokura, E. Horn, K. Yoza, T. Kato, S. Okubo, K. Kobayashi, S. Nagase, K. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 6858-6859 (2004).

A Bindschedler's Green-Based Arylamine: Its Polycations with High-Spin Multiplicity.

A. Ito, H. Ino, Y. Matsui, Y. Hirao, K. Tanaka, K. Kanemoto, T. Kato, *J. Phys. Chem. A*, **108**, 5715-5720 (2004).

Fullerenols Revisited as Stable Radical Anions.

L.O. Husebo, B. Sitharaman, K. Furukawa, T. Kato, L.J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 12055-12064 (2004).

Infrared Spectroscopy of (¹²C¹⁸O₂)₂ and Isotope Effect on the Vibrationally Averaged Structure of (CO₂)₂.

T. Konno, Y. Ozaki, *Chem. Phys. Lett.*, **394**, 198-202 (2004).

Inhibition of LPS-stimulated NO Production in Mouse Macrophage-like Cells by Tropolones.

K. Yokoyama, K. Hashiba, H. Wakabayashi, K. Hashimoto, K. Satoh, T. Kurihara, N. Motohashi and H. Sakagami, *Anticancer Res.*, **24**, 3917-3922 (2004).

Biological Activity of Barbados Cherry (Acerola Fruits, Fruit of *Malpighia Emarginata* DC) Extracts and Fractions.

N. Motohashi, H. Wakabayashi, T. Kurihara, H. Fukushima, T. Yamada, M. Kawase, Y. Soharu, S. Tani, Y. Shirataki, H. Sakagami, K. Satoh, H. Nakashima, A. Molnár, G. Spengler, N. Gyémánt, K. Ugocsai and J. Molnar, *Phytotherapy Res.*, **18**, 212-223 (2004).

Inhibition of LPS-stimulated NO Production in Mouse Macrophage-like Cells by Azulenes.

K. Hashiba, K. Yokoyama, H. Wakabayashi, K. Hashimoto, K. Satoh, T. Kurihara, N. Motohashi and H. Sakagami, *Anticancer Res.*, **24**, 3939-3944 (2004).

Relationship between Electronic Structure and Cytotoxic Activity of Dopamine and 3-Benzazepine Derivatives.

T. Kurihara, T. Yamada, A. Yamamoto, M. Kawase, N. Motohashi, H. Sakagami and J. Molnar, *in vivo*, **18**, 443-448 (2004).

総説・著書

若者の科学離れを考える 第8, 10, 12章
小林啓二, 放送大学教育振興会 (2004)

学会発表

高次元アルゴリズムに基づくオリゴペプチドの構造解析Ⅲ
家入寛子, 常盤広明, 長嶋雲兵, 寺前裕之
日本コンピューター化学会 2004 春期年会 (東京), 2004 年 5 月

FMO-HA 法を用いたオリゴペプチドの相互作用ダイナミクス
石元孝佳, 常盤広明, 寺前裕之, 長嶋雲兵
日本コンピューター化学会 2004 春期年会 (東京), 2004 年 5 月

高次元アルゴリズムによる $n\text{-C}_4\text{F}_{10}$ と $n\text{-C}_5\text{F}_{12}$ のコンホマー探索

石井 圭一, 斉藤 豊, 八幡 大輔, 寺前 裕之

分子構造総合討論会 (広島), 2004 年 9 月

高次元アルゴリズムに基づくオリゴペプチドの構造解析 - コンホメーション変化の水素結合依存性について

家入寛子, 常盤広明, 長嶋雲兵, 寺前裕之

情報化学討論会 (つくば), 2004 年 11 月

HCl の回転スペクトルの観測と Non-Born-Oppenheimer Hamiltonian による解析

上原博通, 堀合公威, 梅田秀

分子構造総合討論会 (広島), 2004 年 9 月

電子励起アセチレンの *ungerade* 振動準位構造の赤外・紫外 2 重共鳴分光

山北奈美, 今城尚志, 土屋莊次, Anthony L. Merer

分子構造総合討論会 (広島), 2004 年 9 月

IR-UV double resonance spectroscopy of *ungerade* vibrational level structure of acetylene in the electronically excited state

N. Yamakita, T. Imajo, S. Tsuchiya, A.J. Merer

Symposium Kanazawa 2004 “New Development in High Resolution Molecular Spectroscopic Studies”, November 2004.

ESR 法による金属内包フラーレンの分子論的考察 (招待講演)

加藤立久

第 26 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (岡崎), 2004 年 1 月

窒素内包フラーレンの光化学

松永洋一郎, 若原孝次, 前田優, 加藤昌寛, 赤阪健, 加藤立久, Yoong-Kee Choe,

小林郁, 永瀬茂, Houjin Huang, 阿多誠文

第 26 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (岡崎), 2004 年 1 月

La@C_{82} の La 核四重極子の ESR 法による観測

加藤立久, 大窪清吾, Nobert Weiden, Klaus-Peter Dinse

第 26 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (岡崎), 2004 年 1 月

NMR による $M@C_{82}$ の構造解析

土屋敬広, 若原孝次, 前田優, 赤阪健, 小林郁, 永瀬茂, 加藤立久, Karl M. Kadish
第 27 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (東京), 2004 年 7 月

La 内包フレロピロリジン・合成、単離とキャラクタリゼーション

蓬田知行, Baopeng Cao, 若原孝次, 土屋敬広, 前田優, 赤阪健, 小林郁, 永瀬茂, 加藤立久
第 27 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (東京), 2004 年 7 月

La $@C_{82}$ とシクロペンタジエンの反応

宮下淳, 前田優, 長谷川正, 土屋敬広, 若原孝次, 赤阪健, 小林郁, 永瀬茂, 加藤立久
第 27 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (東京), 2004 年 7 月

Sc $_3@C_{82}$ の電子的特性と反応性

飯塚裕子, 桜庭明央, 若原孝次, 前田優, 赤阪健, 加藤立久, 小林郁, 永瀬茂,
第 27 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (東京), 2004 年 7 月

Kr- $^{12}C^{18}O_2$ の赤外ダイオードレーザー分光

紺野東一, 福田真一, 尾崎裕
分子構造総合討論会 (広島), 2004 年 9 月

2 次元振動波動関数を用いた Ar-CO $_2$, (CO $_2$) $_2$ の構造の同位体効果の計算

尾崎裕, 紺野東一, 福田真一
分子構造総合討論会 (広島), 2004 年 9 月

Biological Activity of Barbados Cherry (Acerola Fruits, Fruit of *Malpighia Emarginata* DC.) Extracts and Fractions.

N. Motohashi, H. Wakabayashi, T. Kurihara, H. Fukushima, T. Yamada, M. Kawase, Y. Sohara, S. Tani, Y. Shirataki, H. Sakagami, K. Satoh, H. Nakashima and J. Molnar
7th International Conference of Anticancer Agents (Corfu, Greece), October 2004.

Annual Report
城西大学大学院物質科学専攻

第 1 卷 2005 年 3 月 発行

編集・発行 城西大学大学院理学研究科物質科学専攻
〒350-0295 埼玉県坂戸市けやき台 1 - 1
電話 049-271-7728

印刷・製本 (株) 外為印刷
〒111-0032 東京都台東区浅草 2 - 2 9 - 6
電話 03-3844-3855

